

*Rein zweistufige Verethern*

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 29 44 457 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:  
**C 10 L 1/18**

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉚ Offenlegungstag:

P 29 44 457.3  
3. 11. 79  
14. 5. 81

㉑ Anmelder:  
EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE

㉒ Erfinder:  
Schleppinghoff, Bernhard, Dr., 4047 Dormagen, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, bestehend im wesentlichen aus iso-Buten-Oligomeren und Methyl-tert.-butyl-ether, seine Verwendung und Treibstoffe, enthaltend ein solches Gemisch

DE 29 44 457 A 1

DE 29 44 457 A 1

Patentansprüche

- 9) Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, das im wesentlichen aus iso-Buten-Oligomeren und Methyl-tert.-butyl-ether besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5
- a) ein Gemisch der geradkettigen und verzweigten Butane und Butene an einem sauren Kontakt so umsetzt, daß 50 bis 90 Gew.-% des in dem Gemisch enthaltenen iso-Butens in iso-Buten-Oligomere umgewandelt werden,
- 10
- b) das so erhaltene Umsetzungsgemisch anschließend mit einer mindestens molaren Menge Methanol, bezogen auf das restliche iso-Buten, an einem sauren Kontakt umsetzt und
- 15
- c) die nicht umgesetzten Butane und Butene vom Reaktionsgemisch abtrennt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als saurer Kontakt für die Verfahrensstufen a) und b) stark saure Ionenaustauscher eingesetzt werden.
- 20
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als saurer Kontakt ein sulfonsäuregruppenhaltiger Ionenaustauscher auf der Basis eines durch Divinylbenzol vernetzten Polystyrols eingesetzt wird.
- 25

- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe a) bei einer Temperatur von 20 bis 120°C durchgeführt wird.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß a) und b) in getrennten Apparaten durchgeführt werden und ein Teil des Reaktionsgemisches der Stufe a) im Kreislauf durch den Reaktor für die Stufe a) gefahren wird.
- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe b) bei einer Temperatur von 25 bis 90°C durchgeführt wird.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufen a) und b) unter einem solchen Druck durchgeführt werden, daß sich das gesamte Reaktionsgemisch im flüssigen Aggregatzustand befindet.
- 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Gemisch enthaltenen Olefine ganz oder teilweise hydriert werden.
- 9) Verwendung des im Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Gemisches, das im wesentlichen aus iso-Buten-Oligomeren und Methyl-tert.-butyl-ether besteht, als Treibstoff oder als Zusatz zu einem Treibstoff für Vergasermotoren.

- 10) Treibstoff für Vergasermotoren, enthaltend das im Verfahren nach Anspruch 1 hergestellte Gemisch, das im wesentlichen aus iso-Buten-Oligomeren und Methyl-tert.-butyl-ether besteht.

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, bestehend im wesentlichen aus iso-Buten-Oligomeren und Methyl-tert.-butyl-ether, seine Verwendung und Treibstoffe, enthaltend ein solches Gemisch

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, das im wesentlichen aus iso-Buten-Oligomeren und Methyl-tert.-butyl-ether besteht, aus iso-Buten-haligen C<sub>4</sub>-Schnitten, die Verwendung eines solchen Gemisches als Treibstoff oder Zusatz zu einem Treibstoff mit hoher Oktanzahl und Treibstoffe für Vergasermotoren mit hoher Oktanzahl, die ein solches Gemisch enthalten.

Beim thermischen und katalytischen Cracken von Mineralölfraktionen und Leichtpetroleumgemischen, sowie bei der Dehydrierung von n- und iso-Butan, fallen nach der Entfernung von Butadien C<sub>4</sub>-Schnitte an, die neben n-, iso-Butan und n-Butenen größere Mengen iso-Buten enthalten. Dieses iso-Buten kann einer vielfältigen Verwendung zugeführt werden und ist u.a. Ausgangsprodukt für die Herstellung von Alkylatbenzinen, Di- und Triisobuten (DIB und TIB) sowie für Methyltert.-butyl-ether (MTBE). Diese Produkte haben neben anderem eine große Bedeutung als Oktanzahlverbesserer für Motortreibstoffe. Die Herstellung dieser Stoffe geschieht gewöhnlich an sauren Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, deren Anhydriden

oder an sauren Ionenaustauschern und ist seit langem bekannt.

So entsteht beim Erhitzen eines C<sub>4</sub>-Schnittes mit 50 bis 70 Gew.-%iger Schwefelsäure auf 85 bis 140°C  
5 hauptsächlich Diisobuten (US-Patent 2 237 292).

Ebenso entsteht hauptsächlich Diisobuten beim Behandeln von iso-Buten in iso-Butan bei 0°C mit Phosphorpentoxid, wobei bei höherer Temperatur die Bildung von Triisobuten bevorzugt wird (US-Patent  
10 2 409 727).

Neuere Verfahren beschreiben die Umsetzung von iso-Buten zu Diisobuten ohne Anwendung von Schwefelsäure z.B. in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern, wobei die Reaktion in mehreren hintereinandergeschalteten  
15 Schleifenreaktoren oder in einem Röhrenreaktor durchgeführt werden kann (Hydrocarbon Proc., Vol. 52 (4), 171 (1973)).

Die bisher bekannten Verfahren zur Erzeugung von Diisobuten und Triisobuten haben jedoch den Nachteil,  
20 daß sie bei Verwendung von Säuren und deren Anhydriden große Korrosions- und Abfallbeseitigungsprobleme mit sich bringen und bei der Verwendung beispielsweise von Ionenaustauschern in Schleifenreaktoren Probleme bei der Entfernung des Katalysators  
25 auftreten. Außerdem führt bei weitgehender Umsetzung des i-Butens die lange Verweilzeit in Schleifen- und Röhrenreaktoren zur unerwünschten Bildung von höheren

Oligomeren und zu starker Isomerisierung des wertvollen Buten-1 zu Buten-2.

Setzt man iso-Buten oder einen iso-Buten-haltigen  $C_4$ -Schnitt am sauren Ionenaustauscher mit Methanol um,  
5 so erhält man Methyl-tert.-butyl-ether. Um eine gute Selektivität bei der Umsetzung zu erreichen, wird Methanol im Überschuß zugegeben. Nach der Reaktion werden die nicht umgesetzten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe, das nicht umgesetzte Methanol und der gebildete Ether in  
10 einer Destillation voneinander getrennt (Hydrocarbon Proc., Vol. 56 (11), 185 (1977)).

Hierbei erhält man zwar ein einheitliches Produkt, jedoch ist für das MTBE als Mischkomponente zum Vergaserkraftstoff infolge seines niedrigen Siedepunktes  
15 die Zumischung höher siedender Komponenten, wie aromatenhaltige Reformatschnitte, notwendig. Weiter ist bekannt,  $C_4$ -Gemische zunächst einer Verätherung mit Methanol zu unterwerfen, wobei der überwiegende Anteil des iso-Butens zu Methyl-tert.-butyl-äther umgesetzt wird, und den Rest  
20 einer Alkylierungsreaktion zu unterwerfen, um so ein hochoktaniges MTBE/ $C_8$ -Kohlenwasserstoffgemisch zu erhalten (DE-OS 2 246 004). Das genannte Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus MTBE und  $C_8$ -Kohlenwasserstoffen zum direkten Einsatz als Vergaserkraftstoff hat die folgende  
25 Nachteile: Nach der Veretherung müssen die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe, das MTBE und die höheren Kohlenwasserstoffe sorgfältig getrennt werden. Weiterhin müssen die verbliebenen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe vor der Alkylierung durch eine Wasserwäsche vom Methanol befreit werden. Der MTBE

muß ebenfalls durch eine Wasserwäsche vom überschüssigen Methanol getrennt werden. Darüber hinaus erfolgt die Alkylierungsreaktion des genannten Verfahrens in Gegenwart von Schwefelsäure, womit die bekannten Entsorgungs-  
5 probleme für die Beseitigung der Abfallsschwefelsäure und die bekannten Korrosionsprobleme auftreten.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, das im wesentlichen aus iso-Buten-Oligomeren und Methyl-tert.-butyl-ether besteht, gefunden, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man  
10

- a) ein Gemisch der geradkettigen und verzweigten Butane und Butene an einem sauren Kontakt so umgesetzt, daß 50 bis 90 Gew.-% des in dem Gemisch enthaltenen iso-Butens in iso-Buten-Oligomere umgewandelt werden,
- 15 b) das so erhaltene Umsetzungsgemisch anschließend mit einer mindestens molaren Menge Methanol, bezogen auf das restliche iso-Buten, an einem sauren Kontakt umgesetzt und
- 20 c) die nicht umgesetzten Butane und Butene vom Reaktionsgemisch abtrennt.

Als das Gemisch der geradkettigen und verzweigten Butane und Butene für das erfindungsgemäße Verfahren sei beispielsweise ein  $C_4$ -Schnitt, wie er etwa beim thermischen oder katalytischen Cracken von Mineral-  
25 ölfraktionen anfällt, nachdem das darin enthaltene Butadien entfernt worden ist, genannt. Die typische Zusammensetzung solcher  $C_4$ -Schnitte ist in der folgenden Tabelle aufgeführt:



	<u>Steam Cracker</u>	<u>Cat Cracker</u>
n-Butan	6-8 Gew.-%	etwa 10 Gew.-%
i-Butan	2-3 Gew.-%	etwa 34 Gew.-%
i-Buten	44-49 Gew.-%	etwa 15 Gew.-%
5 Buten-1	24-28 Gew.-%	etwa 13 Gew.-%
Buten-2	19-21 Gew.-%	etwa 28 Gew.-%

10 Als saure Kontakte für die Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens seien beispielsweise starke Mineralsäuren oder deren Anhydride, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schwefeltrioxid, Oleum oder Phosphorpentoxid, sowie stark saure Ionenaustauscher, genannt.

15 Als stark saure Ionenaustauscher seien beispielsweise sulfonsäuregruppenhaltige Formaldehyd-Phenol-Harze oder sulfonsäuregruppenhaltige mit Divinylbenzol vernetzte Polystyrole genannt.

20 Es ist möglich, die Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart des gleichen sauren Kontakts oder verschiedener saurer Kontakte durchzuführen.

Bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren werden stark saure Ionenaustauscher, besonders bevorzugt sulfonsäuregruppenhaltiges, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, eingesetzt.

Als Konzentration des sauren Kontaktes für die Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die volumetrische Stunden-Raumgeschwindigkeit in Liter C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff-Einsatz pro Liter saurer Kontakt pro Stunde angegeben. Hierfür seien beispielsweise  
5 Werte von 0,05 bis 50, bevorzugt von 0,2 bis 15, genannt. Die Konzentration des sauren Kontaktes in den Stufen a) und b) kann gleich oder verschieden sein.

10 In der Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden beispielsweise 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, des im Ausgangsprodukt enthaltenen iso-Butens in Oligomere umgewandelt.

15 In der Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Erzielung eines möglichst weitgehenden Umsatzes des iso-Butens eine mindestens molare Menge Methanol, bezogen auf das restliche iso-Buten, eingesetzt. Bevorzugt wird eine Menge von 1 bis 2 Mol Methanol, besonders bevorzugt 1,2 bis 1,5 Mol Methanol, bezogen auf das restliche Iso-Buten, eingesetzt.

20 Als Temperatur für die Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens sei beispielsweise der Bereich von 20 bis 120°C, bevorzugt von 25 bis 70°C, genannt.

Außerdem wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb dieses Temperaturbereiches die Isomerisierung  
25 des n-Buten-1 zu n-Buten-2 weitgehend zurückgedrängt.

Als Temperatur für die Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens sei beispielsweise ein Bereich von 25 bis 90°C, bevorzugt von 45 bis 75°C, genannt.

Der Druck für die Stufen a) und b) wird so gewählt,  
5 daß die am erfindungsgemäßen Verfahren beteiligten  
Stoffe in flüssiger Form vorliegen. Als Druckbereich  
sei allgemein der Bereich von 2 bis 30 bar genannt.  
Selbstverständlich ist der Druck in der dem Fach-  
mann bekannten Weise von der Reaktionsführung im  
10 erfindungsgemäßen Verfahren abhängig.

In der Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird  
das Reaktionsprodukt zunächst entspannt und gelangt  
dann in eine dem Fachmann als Debutanizer bekannte  
Trennapparatur, in der die gesamten C<sub>4</sub>-Kohlenwasser-  
15 stoffe als Kopfprodukt entfernt werden. Dieses Kopf-  
produkt hat einen iso-Butengehalt von unter 1 Gew.-%.  
Das Sumpfprodukt hat einen Anteil an C<sub>4</sub>-Kohlenwasser-  
stoffen, der kleiner als 1 % ist und einen Methanol-  
Gehalt von weniger als 5 %. Es kann beispielsweise  
20 als hochoktaniges fertiges Treibstoffgemisch für  
Vergasermotoren oder als Oktanzahl-verbessernder Zu-  
satz zu Treibstoffen für Vergasermotoren eingesetzt  
werden. Das erfindungsgemäß hergestellte Gemisch hat  
folgende Zusammensetzung und folgende Eigenschaften.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Sumpfproduktes

5	C <sub>4</sub>	-	KWS	1	Gew.-%
	C <sub>8</sub>	-	KWS	40-60	Gew.-%
	C <sub>12</sub>	-	KWS	15-20	Gew.-%
	C <sub>16</sub>	-	KWS	1-3	Gew.-%
	MTBE			10-30	Gew.-%
	Methanol			0,1-4	Gew.-%

10	Bromzahl (gBr <sub>2</sub> /100 ml)		100
	Siedebeginn		40°C
	50 %		110°C
	Siedeende		200°C

Dampfdruck nach Reid 0,8 Kp/cm<sup>2</sup> bei 38°C

15	ROZ*	clear	101 - 103
	ROZ	0,15 TEL/1***	102 - 103
	MOZ**	clear	83 - 86
	MOZ	0,15 TEL/1***	85 - 88

\* = Research-(Test-) Oktanzahl, \*\* = Motor-Oktanzahl,  
 \*\*\* = tetraethyl lead, Bleitetraethyl

20 Es kann wünschenswert sein, durch partielle Hydrierung den Olefingehalt des Produktes zu senken. Nach der Hydrierung von ca. 50 % der Olefine erhält man folgende motorische Daten:

EC 100

130020/0384

ROZ	clear	101 - 103
ROZ	0,15 TEL	102 - 105
MOZ	clear	85 - 88
MOZ	0,15 TEL	88 - 91

- 5 Die Bromzahl des partiell hydrierten Produktes ist ungefähr 40.

Die Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einem kombinierten Apparat oder in 2 getrennten Apparaten durchgeführt werden. Bei der Anwendung flüssiger saurer Kontakte werden die Apparate vom Ausgangsprodukt im allgemeinen von unten nach oben durchfahren, so daß das spezifisch leichtere Kohlenwasserstoffgemisch durch den spezifisch schwereren Kontakt strömt. Bei der bevorzugten Anwendung fester saurer Kontakte, beispielsweise stark saurer Ionenaustauscher, können die Apparate sowohl von unten nach oben als auch von oben nach unten durchfahren werden. Zur Erreichung einer guten Verteilung des Ausgangsproduktes über den gesamten Reaktorquerschnitt und zur Erzielung einer optimalen Berührung mit dem sauren Kontakt können die Apparate mit dem Fachmann bekannten Einbauten versehen werden, wie Düsen oder Lochplatten für den Eintritt des Ausgangsproduktes, sowie Böden und Umlenkbleche auf der gesamten Länge des Reaktors. Der Reaktor kann auch als Röhrenreaktor ausgebildet sein.

Bei der Anwendung eines kombinierten Reaktors für die Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens

wird das Ausgangsgemisch von unten oder von oben,  
je nach Art des verwendeten sauren Kontakts, in den  
Reaktor eingebracht. An einer geeigneten Stelle des  
kombinierten Reaktors, an der, in Fließrichtung des  
5 Reaktionsgemisches gesehen, 50 bis 90 Gew.-% des  
im Ausgangsprodukt vorhandenen iso-Butens zu iso-  
Buten-Oligomeren umgesetzt sind, wird sodann Methanol  
in der weiter oben beschriebenen Menge eingespeist  
und die Reaktion mit der Stufe b) des erfindungsge-  
10 mäßigen Verfahrens zu Ende gebracht.

In einer anderen Verfahrensvariante werden die Stu-  
fen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in  
getrennten Reaktionsapparaten durchgeführt. Hierbei  
können die Reaktionsapparate für beide Stufen des  
15 Verfahrens verschieden ausgeführt werden, beispiels-  
weise als Röhrenreaktor oder als Festbettreaktor.  
Ferner können in den Reaktoren für die beiden Stufen  
der gleiche saure Kontakt oder verschiedene saure  
Kontakte von den obengenannten verwendet werden.  
20 Eine solche Verfahrensvariante sei anhand der Fig. 1  
beschrieben:

Das iso-Buten-haltige C<sub>4</sub>-Gemisch wird mit Hilfe einer  
Pumpe über einen Vorwärmer (1) in einen Festbettröh-  
renreaktor (2) eingebracht. Der Reaktor (2) besteht  
25 aus einem gekühlten Röhrensystem, dessen Röhren mit  
dem gewählten Katalysator gefüllt sind und dessen  
Freiraum um die Röhren herum mit einer geeigneten  
Kühlflüssigkeit zur Abführung der exothermen Reak-  
tionswärme befahren werden kann. Die Pumpe hält  
30 einen solchen Druck aufrecht, daß das Reaktions-

gemisch flüssig bleibt. Das Reaktionsgemisch wird aus dem Reaktor (2) zunächst in ein Zwischengefäß (3) geführt, von dem aus ein Teil des Gemisches als Kreislaufstrom in den Reaktor (2) zurückgeführt werden kann. Der restliche Anteil des Gemisches aus dem Zwischengefäß (3) wird in einen Festbettreaktor (4) geführt und vor Eintritt in diesen Reaktor mit der erfindungsgemäß erforderlichen Menge Methanol versetzt. Auch der Reaktor (4) wird unter einem solchen Druck betrieben, daß das Reaktionsgemisch flüssig bleibt. Nach Verlassen des Reaktors (4) wird das Reaktionsgemisch in eine Trennapparatur (Debutanizer (5) eingebracht und in das erfindungsgemäß hergestellte Treibstoffgemisch als Sumpfprodukt und das C<sub>4</sub>-Raffinat als Kopfprodukt getrennt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Gemisch von Diisobuten, Triisobuten, Tetraisobuten und Methyl-tert.-butyl-ether hergestellt werden, das nur noch einen untergeordneten Anteil an C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen enthält und das sowohl als fertiger Motortreibstoff, aber auch als Zusatz zu anderen Motortreibstoffen zur Erhöhung von deren Oktanzahl verwendet werden kann.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Gemisches als Treibstoff oder als Zusatz zu einem Treibstoff für Vergasermotoren.

Die Erfindung betrifft weiterhin Treibstoffe für Vergasermotoren, die das erfindungsgemäß hergestellte Gemisch enthalten.

Selbstverständlich ist es auch möglich, das im erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Gemisch in die einzelnen reinen Komponenten aufzutrennen und diese gesondert als Zusätze zu Motortreibstoffen  
5 oder als Lösungsmittel zu verwenden.

Die Oligomerisierung des iso-Butens im erfindungsgemäßen Verfahren führt hauptsächlich zum 2,4,4-Trimethylpenten, dessen hohe Oktanzahl bekannt ist.

Durch die Kreislauffahrweise und die Temperatureinstellung der Oligomerisierung in der Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Anteil an  $C_8$ -,  $C_{12}$ - und  $C_{16}$ -Oligomeren den Anforderungen an den Motortreibstoff angepaßt werden. Eine Rückführung des in der abschließenden Trennung im erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffstromes, wie in anderen Verfahren beschrieben, ist nicht erforderlich, da das iso-Buten selektiv praktisch vollständig umgesetzt wird. Dieser anfallende  $C_4$ -Strom aus der Trennstufe des erfindungsgemäßen  
10 15 20 enthält etwa 25 bis 40 Gew.-% wertvolles n-Buten-1.

In der Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nicht umgesetzte iso-Buten mit Methanol je nach Fahrweise dieser Stufe so umgesetzt, daß das Endprodukt etwa 5 bis etwa 40 Gew.-% Methyl-tert.-butyl-ether enthält. Da dieser Ether bekanntlich eine Test-  
25 oktanzahl von 117 hat, wird das bereits hochoktanige Oligomerisat nochmals verbessert.



Überraschenderweise wird die Bildung von Dimethylhexenen beispielsweise aus iso-Buten und n-Butenen mit der unerwünscht niedrigen Testoktanzahl von etwa 93 weitgehend zurückgedrängt.

- 5 Im Gegensatz zu Verfahren des Standes der Technik, die lange Verweilzeiten zur weitgehenden Umsetzung des i-Butens erfordern, erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren kürzere Verweilzeiten, wodurch die unerwünschte Bildung höherer Oligomerer zurückgedrängt  
10 wird und auch keine nennenswerte Isomerisierung des wertvollen n-Buten-1 zu n-Buten-2 stattfindet.

- Weiterhin entfallen beim erfindungsgemäßen Verfahren aufwendige Trennoperationen zur Entfernung großer Überschüsse von Methanol von von nach der Herstellung von  
15 Methyl-tert.-butyl-ether verbliebenen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen; entsprechend dem Stande der Technik müssen solche C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe für nachfolgende Alkylierungsreaktionen sogar durch eine Wasserwäsche vom restlichen Methanol befreit werden.

- 20 Die Erfindung wird an nachstehenden Beispielen näher erläutert, wobei eine Apparatur nach Fig. 1 verwendet wird.

17 03 1970

- 14 -

2944457

Beispiel 1

Von einem  $C_4$ -Strom eines Steam-Crackers wurden 2 820 g  
zunächst der Oligomerisierung und dann der Veräthe-  
rung zugeführt. Der  $C_4$ -Schnitt hatte folgende Zusammen-  
5 setzung:

i-Butan	2 Vol.-%
n-Butan	8 Vol.-%
i-Buten	47 Vol.-%
n-Buten-1	27 Vol.-%
10 Buten-2	16 Vol.-%

Die Oligomerisierung wurde bei einem Druck von 17 bar  
und einer Reaktionstemperatur von 51°C durchgeführt.

Als Kontakt wurde das sulfonsäurehaltige, vernetzte  
Polystyrol Lewatit SPC 118 eingesetzt. Nach Umsetzung  
15 von 75 % des eingesetzten i-Butens zu Diisobuten wur-  
den 230 g Methanol zugesetzt. Die Raum-Stundenge-  
schwindigkeit betrug 0,81 l  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe/l  
Kontaktvolumen und Stunde.

Die Gesamtdauer des Versuches betrug 15 Stunden.

20 Nach der Verätherung wurde das Produkt in eine De-  
stillationskolonne eingebracht und die  $C_4$ -Kohlen-  
wasserstoffe vom übrigen Reaktionsgemisch abgetrennt.  
Das  $C_4$ -Raffinat wurde mit 1 245 g zurückgewonnen und  
betrug 40,8 Gew.-% aller eingesetzten Stoffe.

25 Die Analyse des Raffinats war folgende:

EC 100

130020/0384

	i-Butan	8,4 Gew.-%
	n-Butan	24,6 Gew.-%
	i-Buten	0,8 Gew.-%
	n-Buten-1	38,1 Gew.-%
5	Buten-2	28,1 Gew.-%

Aus dem Sumpf der Kolonne wurden 1 805 g abgezogen  
mit folgender Zusammensetzung:

	C <sub>4</sub> - KWS *	< 1 Gew.-%
	C <sub>8</sub> - KWS	50 Gew.-%
10	C <sub>12</sub> - KWS	19 Gew.-%
	C <sub>16</sub> - KWS	2 Gew.-%

MTBE 27 Gew.-%  
Methanol 2 Gew.-%  
Bromzahl Br<sub>2</sub>/100 ml = 100

15 \*= Kohlenwasserstoff

Der Anteil des Reaktionsproduktes beträgt 59,2 Gew.-% vom  
Einsatz.

Als motorische Daten werden folgende Werte ermittelt:

	ROZ	clear	102,2
20	ROZ	0,15 TEL/l	103,2
	MOZ	clear	83,6
	MOZ	0,15 TEL/l	85,7

Nach einer anschließenden partiellen Hydrierung am  
handelsüblichen Palladiumkatalysator wurde eine Brom-

zahl von ca. 40 eingestellt und folgende motorische  
Daten erhalten:

	ROZ	clear	101,9
	ROZ	0,15 TEL/1	102,9
5	MOZ	clear	87,3
	MOZ	0,15 TEL/1	90,2

### Beispiel 2

In einem zweiten Versuch wurde ein gleiches Reaktor-  
system mit dem sauren, sulfonsäuregruppenhaltigen  
10 Ionenaustauscher Amberlyst 15 gefüllt.

Im Gegensatz zum Beispiel 1 wird eine dreifache Menge  
von Oligomerisat als Kreislauf gefahren. Dadurch konn-  
te die Raum/Stundengeschwindigkeit bedeutend erhöht  
werden.

15 Sie betrug im vorliegenden Beispiel, bezogen auf C<sub>4</sub>-  
Einsatz, 4,5 l C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff/l Kontaktvolumen  
und Stunde.

Es wurde wieder ein C<sub>4</sub>-Strom eines Steam-Crackers nach  
der Butadien-Entfernung eingesetzt mit folgender Zu-  
20 sammensetzung:

	i-Butan	2 Gew.-%
	n-Butan	8 Gew.-%
	i-Buten	47 Gew.-%
	n-Buten-1	27 Gew.-%
25	Buten-2	16 Gew.-%

Die Oligomerisierung wurde in einem Röhrenreaktor bei 51,2°C durchgeführt. Aus einem Zwischengefäß wurde nach der Oligomerisierung und vor der Verätherung ein Kreislaufstrom abgenommen, der der dreifachen Menge des C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff-Einsatzes entspricht, um das Einsatzprodukt zu verdünnen.

Die Verätherung des Rest-i-Butens im Reaktionsgemisch wurde ebenfalls am Amberlyst 15 durchgeführt.

Die Raum/Stundengeschwindigkeit betrug, bezogen auf den C<sub>4</sub>-Einsatz, 4,5. Der Druck im System betrug konstant 17 bar.

Der Versuch dauerte 11 Stunden und 40 Minuten.

In dieser Zeit wurden 3 190 g C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe eingefahren. Nach der Oligomerisierung von 76 % des i-Butens wurden in der Zeit 195 g Methanol eingefahren. Die Reaktionstemperatur im Verätherungsreaktor betrug 63°C.

Nach der Reaktion wurde das Produkt in eine Kolonne gefahren und das C<sub>4</sub>-Gemisch als Raffinat vom übrigen Reaktionsprodukt abgetrennt. Das C<sub>4</sub>-Raffinat wurde zu 1 430 g ermittelt und betrug somit 42,2 Gew.-% vom Gesamteinsatz.

Die Analyse war folgende:

i-Butan	8,0 Gew.-%
n-Butan	25,7 Gew.-%
i-Buten	0,5 Gew.-%
n-Buten-1	40,0 Gew.-%
Buten-2	26,5 Gew.-%

EC 100

130020/0384

Aus dem Sumpf der Kolonne wurden 1955 g eines Produktes mit folgender Zusammensetzung abgezogen:

	C <sub>4</sub> - KWS	< 1 Gew.-%
	C <sub>8</sub> - KWS	57 Gew.-%
5	C <sub>12</sub> - KWS	14 Gew.-%
	C <sub>16</sub> - KWS	2 Gew.-%
	MTBE	26 Gew.-%
	Methanol	1 Gew.-%
	Bromzahl	

- 10 Der Anteil des Reaktionsproduktes beträgt 57,8 % vom Gesamteinsatz. Als motorische Daten wurden folgende Zahlen ermittelt:

	ROZ	clear	102,2
	ROZ	0,15 TEL/1	103,1
15	MOZ	clear	85,4
	MOZ	0,15 TEL/1	86,8

### Beispiel 3

- 20 Aus einem bestehenden System von fünf Schleifenreaktoren wird nach dem dritten Reaktor das Reaktionsprodukt abgezogen und das nicht umgesetzte i-Buten am Amberlyst 15 mit Methanol verethert. Es wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch aus dem dritten Schleifenreaktor mit folgender Zusammensetzung eingesetzt: